

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-021466

(43)Date of publication of application : 04.02.1982

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C09D 11/16

(21)Application number : 55-095948

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 14.07.1980

(72)Inventor : HARUTA MASAHIRO

SAKAEDA TAKESHI

YANO YASUHIRO

OTA NORIYA

MATSUFUJI YOJI

(54) RECORDING FLUID

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a recording fluid with excellent dispersion, shelf and jetting stability, by synthesizing a chelate pigment by chelation in an aq. medium contg. a dispersant and at the same time dispersing the resulting fine pigment in the medium.

CONSTITUTION: An aq. soln. of a metal salt such as iron or copper halide, or sulfate is gradually added with grinding to a soln. obtd. by mixing and dissolving a dispersant such as PVC and a chelating component such as tannic acid or gallic acid in a medium selected from water and a mixture of water and a water-miscible org. solvent. Then, if necessary, a coarse particle, an unreacted intermediate product and an inorg. salt are removed by centrifuging ultrafiltration, etc. to obtain a recording fluid.

EFFECT: A printed image and letter with excellent water resistance, light resistance, clarity and fixing property are formed.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-21466

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 D 11/00  
11/16

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
7455-4 J  
7455-4 J

⑬ 公開 昭和57年(1982) 2月 4 日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 記録液

① 特 願 昭55-95948

② 出 願 昭55(1980) 7月14日

⑦ 発 明 者 春田昌宏  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番  
2 号キャノン株式会社内

⑦ 発 明 者 栄田毅  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番  
2 号キャノン株式会社内

⑦ 発 明 者 矢野泰弘  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番

2 号キャノン株式会社内

⑦ 発 明 者 太田徳也  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番  
2 号キャノン株式会社内

⑦ 発 明 者 松藤洋二  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番  
2 号キャノン株式会社内

① 出 願 人 キャノン株式会社  
東京都大田区下丸子 3 丁目30番  
2 号

⑦ 代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 書

1. 発明の名称

記 録 液

2. 特許請求の範囲

分散剤の存在する水性液媒体中でキレート化を為してキレート顔料を合成することにより、前記液媒体中に前記顔料の微粒子を分散せしめて成ることを特徴とする記録液。

3. 発明の詳細な説明

本発明は微細に分散されたキレート顔料を色剤とする記録液に関し、特に、インクジェット記録方式に適した記録液に関する。

従来、フェルトペン、万年筆等の筆記具に使用される記録液、つまりインクは色剤として各種の染料、顔料を水またはその他の有機溶剤からなる液媒体中に溶解或いは分散させたものが知られている。また、ピエゾ振動子による振動或いは高電圧印加による静電吸引または熱エネルギー等により記録ヘッド内の液体を吐出オリフィスから吐出させて記録を行なう所謂インク

ジェット記録方式に於いても上記の様な組成物が使用されることが知られている。例えば特開昭 50 - 91427 号、特開昭 51 - 90624 号、特公昭 51 - 40484 号、特公昭 52 - 13126 号、特公昭 52 - 13127 号、特開昭 50 - 95008 号に示される様に各種染料顔料を水系または非水系溶媒に溶解或いは分散させたものが知られている。文具用、インクジェット用記録液に共通した好ましい条件としては、

- (1) ペン先またはオリフィス先端での乾燥による目詰りを起さないこと、
- (2) 被記録部材(紙、布、フィルム等)に対して定着が速くにじみの少ないこと、
- (3) 記録画像の色調が鮮明で濃度が高いこと、
- (4) 記録画像の耐水性、耐光性が優れていること、
- (5) 記録液の周辺材料(容器、シール等)を侵さないこと、
- (6) 臭気、毒性、引火性等の安全性の優れたものであること、

等が挙げられる。更にインクジェット用記録液としては、この他に吐出条件（駆動電圧、駆動周波数、吐出オリフィスの形状と材質、オリフィス径等）にマッチした液物性（粘度、表面張力、電導度等）を有しており長期的な吐出安定性を有することが要求される。

上記の様な諸特性を同時に満足させることは相当に困難であり前記した従来公知の技術はこの点で不満足なものであった。この種の記録液に使用される染料、或は、顔料は例えば特公昭52-13126号、特開昭49-89534号、特開昭50-95008号、特開昭53-77706号、特開昭51-90624号に開示されている。しかし一般に直接染料、酸性染料、塩基性染料等の染料を用いた記録液には記録画像の耐水性、耐光性に難点があり、顔料を用いた記録液には分散安定性が悪く、詰りを起こし易いという難点があった。

本発明は、前述従来例の欠点を除き、吐出安定性、長期保存安定性、定着性、画像の濃度、鮮明度、耐水性、耐光性を同時に満足し、更に

な顔料の分散を得ることが出来る。文具やインクジェット記録用ヘッドの記録液吐出口の孔径は数10～数100ミクロン程度である。顔料を分散剤、液媒体と共にボールミル等の分散機で分散した記録液では、得られる顔料の粒子径はせいぜい、数100ミリミクロンのオーダーであり、しばしば、数ミクロン～数10ミクロンの粗大粒子が存在するためにインクの吐出口をふさぎ、詰りを生ずる。また製造後に遠心分離や濾過等の方法で粗大粒子を除去したとしても、もともと分散状態が安定でないために、それを放置しておくとも粒子同志が再凝集して粗大粒子となり沈降する。

本発明によれば顔料粒子径は1～100ミリミクロンの範囲であり長期保存しても再凝集を起こすことがない。尚、本発明では、長期保存による安定性を一層高めるためには、一般に使用されている限外濾過法により顔料合成時に生成する未反応中間体や無機塩類を除去することが望ましい。

は臭気、毒性、引火性等の安全性に優れた実用性の高い記録液を提供せんとするものである。

そして、斯かる本発明の記録液は、分散剤の存在する水性液媒体中でキレート化を為してキレート顔料を合成することにより、前記液媒体中に前記顔料の微粒子を分散せしめて成ることを特徴とする。

即ち、本発明はキレート顔料の有する優れた耐水性、耐光性を生かして、従来の顔料系記録液の欠点であった分散安定性を改良し、簡便な方法で製造しうる実用性の高い記録液を提供するものである。又、本発明の特徴は難溶性のキレート顔料を分散剤を含有する液媒体中で合成し、そのまま或いは、遠心分離法や限外濾過法や逆浸透法により無機塩類等の不純物を除去するだけで記録液とすることにある。

従って、従来技術の様に既存の顔料を分散剤や液媒体と共にボールミル、サンドミル、ローミル等の分散機器で単に混合摩擦して記録液を製造する場合と較べて、はるかに微細で安定

本発明記録液中に含有される顔料は、キレート化によって分散剤の存在する液媒体中に於て合成されるものである。そして、このキレート顔料としては、とりわけ、記録画像の耐水性及び耐光性を向上させる目的上、液媒体に難溶性のものが本発明には好適である。

この様なキレート顔料を生成する為の第1の成分としては、タンニン酸、没食子酸、カテコール、ピロガロール、ビピクジン、オキシム、ジメチルグリオキシム、ベンゾインオキシム、オルトオキシジフェニルアミン、硫酸アニリン、アリザリン、キナリザリン等が挙げられる。

又、他方の成分である金属塩としては、鉄、銅、ニッケル、クロム、コバルト、マグネシウム、バナジウム、亜鉛等のハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩が挙げられ、その他としてメタバナジン酸アンモンも挙げられる。そして、本発明の記録液を調製するには、先ず、前記第1のキレート化成分の所定量を分散剤を含む水性溶媒に加えて、十分に混合、溶解した後、得ら

れた溶液中に前記金属塩の水溶液を徐々に添加しつつ摩擦混合を行なう。次いで、これを遠心分離機等にかけて、溶媒中に安定に分散していない粗大粒子等を除去した後、記録液とする。

斯かる記録液に於いて、キレート化による顔料の好ましい含有量は1～30重量パーセントである。

本発明に使用される分散剤は、公知のアニオン系、非イオン系、カチオン系、両性系の界面活性剤を挙げることができるが特に好ましい分散剤として分子量500～100000の高分子分散剤が挙げられる。好ましい高分子分散剤の例を挙げると、いずれも上記分子量範囲のポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリアクリル酸塩、ポリメタアクリル酸塩、縮合ナフタリンスルホン酸塩、オレフィン-無水マレイン酸共重合体（オレフィンとしては、エチレン、スチレン、イソブチレン、ジイソブチレン、 $\alpha$ -オレフィン、ビニルエーテル等）及びその誘導体（マレイン酸塩

またはアミド等）、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマー、スチレン-（メタ）アクリル酸（塩）共重合体、（メタ）アクリル酸エステル-（メタ）アクリル酸（塩）共重合体、スチレン-イタコン酸（塩）共重合体、イタコン酸エステル-イタコン酸（塩）共重合体、ビニルナフタレン-無水マレイン酸（塩）共重合体、ビニルナフタレン-（メタ）アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-イタコン酸（塩）共重合体等である。尚、上記の重合体に更に例えばアクリロニトリル、酢酸ビニル、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、等のモノマーが共重合されている高分子分散剤も好適に使用できる。これらの高分子分散剤はラジカル重合等公知の重合方法により合成される。又、本発明では、この分散剤として市販品を用いても良い。市販されている分散剤としては、ナフタレンスルホン酸ホ

ルマリン縮合物であるデモールNL（花王アトラス社製）；ポリカルボン酸型化合物であるポリスターOM（日本油脂社製）；ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテルであるエマルゲン950（花王アトラス社製）、及びノニオンNS-230（日本油脂社製）；ポリオキシエチレンオクタデシルアミンであるナイミーンS-215（日本油脂社製）等がある。

本発明に使用される分散剤の好ましい添加量は顔料分に対して1～500重量パーセントであり、より好適には5～300重量パーセントである。

本発明の液媒体として好適には、水または水および水混和性有機溶剤の混合による水系溶媒が使用される。好適に使用される水混和性有機溶剤の例を挙げると、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロ

ピレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、テトラエチレングリコール、エチレングリコール、モノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、メチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミド等である。

これらの水混和性有機溶剤の好ましい含有量は液媒体中5～80重量パーセントであり、更に好適には10～50重量パーセントである。尚、本発明の記録液にはこの他に従来公知の粘度調整剤、表面張力調整剤、電導度調整剤、バインダー等を添加することが出来る。

本発明を以下の実施例で更に詳細に説明する。  
尚、実施例中の部数<sup>数</sup>は重量部数である。

## 実施例 1

オキシシン 50 部と、デモール NL (花王アトラス社製) 100 部と、ジエチレングリコール 200 部を水 400 部中に溶解し、アトライター (混合摩砕器) に入れて粉碎混合しておく、次に塩化第 2 鉄 25 部、ジエチレングリコール 100 部を水 225 部に溶解したものを少量ずつ上記アトライター中に添加しつつ更に、粉碎混合を 2 時間行なった。得られた分散物を遠心分離器にかけて分散していない粒子を取り除き記録液とした。

この記録液の物性は、着色剤濃度約 7 重量%、粘度 4 cps、表面張力 40 dyne/cm であった。この記録液を用いてピエゾ振動子によって記録液を吐出させるオンデマンド型インクジェットヘッド (吐出オリフィス径 50  $\mu$ 、ピエゾ振動子駆動電圧 60 V、周波数 4 KHz) を有するインクジェット記録装置により、 $T_1 \sim T_4$  の検討を行なったところ、いずれも良好な結果を得た。

( $T_1$ ) 記録液の長期保存性：記録液をガラス

ヘッド (吐出オリフィス径 35  $\mu$ 、発熱抵抗体抵抗値 150  $\Omega$ 、駆動電圧 30 V、周波数 2 KHz) を有するインクジェット記録装置を用いて実施例 1 と同様の検討を行なったが、何れに於ても優れた結果を得た。

## 実施例 3

タンニン酸	5 部
グリセリン	15 "
ポリスター OM (日本油脂社製)	15 "
水	25 "

上記組成物をアトライター中に入れ、粉碎混合しつつ、ここにメタバナジン酸アンモン 5 部、グリセリン 10 部を水 25 部に溶解した液を少量ずつ添加し、全部を添加した後、更に 2 時間粉碎混合を続けて行なった。得られた液を遠心分離機にかけて分散されていない粒子を取り除き記録液とした。この記録液の物性は、着色剤濃度約 10 重量%、粘度 5 cps、表面張力 42 dyne/cm であった。この記録液を通して実施例 1 と同様の装置で同様の試験を行なったところ

容器に密閉し、-30℃と 60℃で 6 カ月間保存したのちでも不溶分の析出は認められず、液の物性や色調も変化がなかった。

( $T_2$ ) 吐出安定性：室温、5℃、40℃の雰囲気中でそれぞれ 24 時間の連続吐出を行なったが、いずれの条件でも終始安定した高品質の記録が行なえた。

( $T_3$ ) 吐出応答性：2 秒毎の間歇吐出と 2 カ月間放置後の吐出について調べたが、いずれの場合もオリフィス先端での目詰りがなく安定で均一に記録された。

( $T_4$ ) 記録画像の品質：記録された画像は濃度が高く鮮明であった。又、室内光に 6 カ月さらしたのちの濃度の低下率は 1% 以下であり、また、水中に 1 分間浸した場合、画像のにじみは全く見られなかった。

## 実施例 2

実施例 1 の記録液を用いて、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録を行なうオンデマンドタイプのマルチヘ

いずれに於ても優れた結果が得られた。

## 実施例 4

実施例 1 及び 3 で得られた各記録液を個別にフエルトペンに充填しキャップをとって 1 週間放置後に筆記したところ、いずれもスムーズに筆記ができ、記録画像の耐水性、耐光性はきわめて優れていた。

以上説明した様に本発明の記録液には、

- (1) 液の長期保存安定性が良好で、ペン先やオリフィスの目詰りを起しにくい。
  - (2) 温度や駆動条件の変動に対して、安定吐出のフローランスが広い。
  - (3) 被記録部材への定着が速く、画像は鮮明である。
  - (4) 印字物の耐水性、耐光性が極めて良好である。
  - (5) 記録液の安全性が高く、周辺材料 (容器、シール材料) を侵さない。
- 等の利点がある。